

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-297126 (P2000-297126A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000-297126(P2000-297126A)

(43) 【公開日】 平成12年10月24日 (2000.10.24)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 October 24 day (2000.10.24)

(54) 【発明の名称】 着色樹脂エマルジョン、着色微粒子、透明着色膜、及び、透明着色硬化膜

(54) [Title of Invention] COLORED RESIN EMULSION, COLORED MICROPARTICLE, TRANSPARENT COLOR MEMBRANE, AND TRANSPARENT COLOR CURED FILM

(51) 【国際特許分類第7版】

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

C08F220/58

C08F220/58

2/24

2/24

2/44

2/44

4/04

4/04

C09D133/26

C09D133/26

// (C08F220/58

// (C08F220/58

230: 08 )

230: 08 )

(C08F220/58

(C08F220/58

230: 08

230: 08

220: 60 )

220: 60 )

【F1】

[F1]

C08F220/58

C08F220/58

2/24 A

2/24 A

2/44 B

2/44 B

4/04

4/04

C09D133/26

C09D133/26

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 9

[Number of Claims] 9

【出願形態】 O L

[Form of Application] OL

【全頁数】 7

[Number of Pages in Document] 7

(21) 【出願番号】 特願平 1 1 - 1 0 6 6 2 9

(21) [Application Number] Japan Patent Application Iki 11 - 1 06629

(22) 【出願日】 平成 1 1 年 4 月 1 4 日 ( 1 9 9 9 . 4 . 1 4 )

(22) [Application Date] 1999 April 14 day (1999.4.14)

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 0 0 0 0 0 2 1 7 4

[Applicant Code] 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

[Name] SEKISUI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-6024)

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nishitenma 2-4-4

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 七里 徳重

[Name] 7 village Tokushige

【住所又は居所】 京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化学工業株式会社内

[Address] Inside of Kyoto City Minami-ku Kamitoba Kamichoshi-machi 2-2 Sekisui Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-6024)

【テーマコード (参考)】 4J0114J0154J0384J100

[Theme Code (Reference)] 4J0114J0154J0384J100

【Fターム (参考)】 4J011 KA02 KA03 KA04 KA05 KA06 KA07 KA21 PA22 PA36 PA45 PA46 PA49 PB24 PB25 PC02 PC06 4J015 AA01 CA02 4J038 CG171 GA15 JB01 JC38 KA03 KA08 KA09 MA08 MA10 NA03 4J100 AB020 AB160 AE18T AL03Q AL09Q AL10Q AL62Q AL63Q AM15Q AM21P A M21R AP21S AQ21Q BA04P BA04S BA08T BA32R BA55T BA56T BC43T BC54T CA03 CA05 CA06 EA05 EA07 FA02 FA0

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【課題】 化学構造が全く異なる染料の混合物を、均一に、かつ、高濃度に配合した着色樹脂が分散し、耐久性に優れ、かつ、高温処理を施しても剥離しない膜を作製することができる着色樹脂エマルジョンを提供する。

[Problem] Blend of dye where chemical structure differs completely, in the uniform, at same time, colored resin which is combined to high concentration disperses, is superior in durability, at same time, administering the high temperature treatment, offers colored resin emulsion which can produce film which does not peel off.

【解決手段】 単量体組成物と油溶性染料と重合性基を有する有機珪素単量体とを、重合開始剤、及び、重合性基を有する反応性乳化剤の存在下で乳化重合させることにより得られることを特徴とする着色樹脂エマルジョン。

[Means of Solution] Colored resin emulsion which designates that it is acquired monomer composition and solvent dye and organosilicon monomer which possesses polymerizable group, by emulsion polymerization doing under existing of reactive emulsifier which possesses polymerization initiator, and the polymerizable group as feature.

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

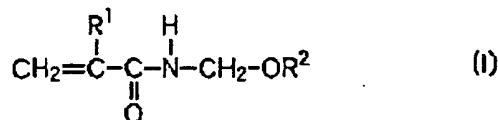
【請求項 1】 単量体組成物と油溶性染料と重合性基を

[Claim 1] Colored resin emulsion which designates that it is ac

有する有機珪素単量体とを、重合開始剤、及び、重合性基を有する反応性乳化剤の存在下で乳化重合させることにより得られることを特徴とする着色樹脂エマルジョン。

【請求項2】 単量体組成物は、下記一般式 (I) :

【化1】

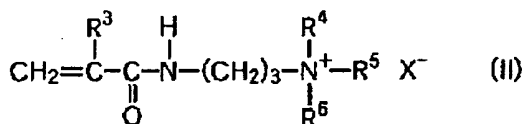


(式中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2$  は、炭素数3～6のアルキル基を表す。) で表される単量体を少なくとも70重量%含有するものであることを特徴とする請求項1記載の着色樹脂エマルジョン。

【請求項3】 油性染料は、20℃の有機溶媒に対する溶解度が1重量%以上であり、20℃の水に対する溶解度が1重量%以下であり、かつ、100℃の水に対する溶解度が10重量%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の着色樹脂エマルジョン。

【請求項4】 油性染料は、アニオン性染料と、下記一般式 (II) :

【化2】



(式中、 $\text{R}^3$  は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  は、それぞれ独立して、炭素数1～8のアルキル基、アラルキル基又はシクロアルキル基を表し、 $\text{X}$  は、ハロゲン原子を表し、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  で表される基に含まれる炭素数の合計が8以上である。) で表されるカチオン性単量体とを反応させることにより得られる塩であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の着色樹脂エマルジョン。

【請求項5】 油性染料は、アゾ系染料の金属錯体であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の着色樹脂エマルジョン。

quired monomer composition and solvent dyand organosilicon monomer which possesses polymerizable group, by emulsion polymerization doing underexisting of reactive emulsifier which possesses polymerization initiator, and the polymerizable group as feature.

[Claim 2] As for monomer composition, below-mentioned General Formula (I):

[Chemical Formula 1]

Colored resin emulsion which is stated in Claim 1 which designates that it is something which 70 wt% contains monomer which is displayed with the (In Formula,  $\text{R}^1$  displays hydrogen atom or methyl group,  $\text{R}^2$  displays the carbon number 3 to 6 alkyl group.) at least as feature.

[Claim 3] As for solvent dye, solubility for organic solvent of 20 °C is 1 wt% or more, the solubility for water of 20 °C is 1 wt% or less, at same time, the colored resin emulsion which is stated in Claim 1 or 2 which designates that solubility for water of 100 °C is 10 wt% or less as feature.

[Claim 4] As for solvent dye, anionic dye and below-mentioned General Formula (II):

[Chemical Formula 2]

Cation monomer being displayed with (In Formula,  $\text{R}^3$  displays hydrogen atom or methyl group,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  and the  $\text{R}^6$ , becoming independent respectively, display carbon number 1 to 8 alkyl group, the aralkyl group or cycloalkyl group, total of carbon number which is included in the group where  $\text{X}$  displays halogen atom is displayed with  $\text{R}^4$ , the  $\text{R}^5$  and  $\text{R}^6$  is 8 or more.) colored resin emulsion which is stated in the Claim 1, 2 or 3 which designates that it is a salt which is acquired by reacting as feature.

[Claim 5] As for solvent dye, colored resin emulsion which is stated in Claim 1, 2 or 3 which designates that it is a metal complex of azo type dye as feature.

【請求項 6】 重合開始剤は、油溶性アゾ化合物であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の着色樹脂エマルジョン。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の着色樹脂エマルジョンより得られることを特徴とする着色微粒子。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の着色樹脂エマルジョン、前記着色樹脂エマルジョンと染料を含まない樹脂エマルジョンとの混合液、又は、前記着色樹脂エマルジョンと樹脂水溶液との混合液を基板上に流延することにより形成されることを特徴とする透明着色膜。

【請求項 9】 請求項 8 記載の透明着色膜に熱処理を施すことにより形成されることを特徴とする透明着色硬化膜。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高濃度の染料を含み、かつ、耐久性に優れた着色樹脂エマルジョン、該着色樹脂エマルジョンより得られる着色微粒子、透明着色膜、透明着色硬化膜に関する。

【0002】 着色微粒子や着色微粒子が分散したエマルジョンは、種々の筆記具用インク、印刷用インク、インクジェット記録用インク、塗料、カラーフィルタ等の用途に用いられており、得られる印刷物等は長期間に渡って堅牢性を維持する必要がある。このため、着色微粒子は、高濃度に染料等の着色剤を含有する光学特性及び耐久性（耐熱性、耐光性、耐溶剤性、耐水性、耐剥離性等）の高いものが必要とされている。

【0003】 従来から知られている着色微粒子等の製造方法の一種としては、例えば、塩化ビニル単独、又は、塩化ビニルと共重合可能な単量体と塩化ビニルとの乳化重合、又は、懸濁重合を用いて重合体微粒子を製造し、これに染料及び染色助剤を用いて染色を行うことにより着色微粒子を製造する方法が知られている。しかしながら、このような方法では、高濃度に染料を含有する光学特性及び耐久性の高い着色微粒子を製造することは難しかった。

[Claim 6] As for polymerization initiator, either of Claims 1 through 5 which designates that it is a oil-soluble azo compound as feature colored resin emulsion which is stated in one claim.

[Claim 7] From colored resin emulsion which is stated in any one claim of Claim 1 to 6 colored microparticle which designates that it is acquired as feature.

[Claim 8] Transparent color film which designates that it is formed colored resin emulsion, the aforementioned colored resin emulsion and mixed solution of resin emulsion which does not include dye are stated in any one claim of Claim 1 to 6, mixed solution of the or aforementioned colored resin emulsion and resin aqueous solution by casting doing on the substrate as feature.

[Claim 9] Transparent color cured film which designates that it is formed by administering the heat treatment to transparent color membrane which is stated in Claim 8 as feature.

#### [Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] As for this invention, including dye of high concentration, at same time, it regards colored microparticle, transparent color film and transparent color cured film which are acquired from the colored resin emulsion and said colored resin emulsion which are superior in durability.

[0002] It is necessary for emulsion which colored microparticle and colored microparticle disperse, the ink for various writing tool, ink for printing, to be used by the inkjet recording ink, paint and color filter or other application, to maintain fastness as for the printed matter etc which is acquired over long period. Because of this, as for colored microparticle, those where optical property and durability (Such as heat resistance, light resistance, solvent resistance, water resistance and peel resistance) which contain dye or other colorant in high concentration are high are needed.

[0003] From until recently, polymer fine particle is produced as one kind of colored microparticle or other manufacturing method which is informed, for example vinyl chloride alone, or vinyl chloride and emulsion polymerization of the copolymerizable monomer and vinyl chloride, making use of or suspension polymerization, the method which produces colored microparticle by dyeing making use of dye and the dye support is known in this. But, with this kind of method, as for producing colored microparticle where the optical property and durability which contain dye in high concentration are high it was difficult.

【0004】また、特公昭52-29336号公報には、ブトキシメチルアクリルアミド等を含む不飽和単量体の1種又は2種以上と、塩化ビニル、スチレン等を含む不飽和単量体の1種又は2種以上との共重合を行う際、上記不飽和単量体に染料を溶解又は分散させた後、上記不飽和単量体の共重合を行い、その内部が染料で着色された着色微粒子を製造する方法が開示されている。

【0005】しかし、この方法で得られた着色微粒子は、染料を充分高濃度かつ均一に含むものではなく、また、充分な光学特性及び耐久性を有するものではなかった。また、インクや着色エマルジョンにおいては、一種類の染料で、1原色の分光スペクトルを実現することは難しく、通常、数種類の染料を混合することにより調色している。この場合、染料の種類としては、例えば、フタロシアニン系のシアン色染料とアントラキノン系のコバルト色染料とを混合した青色組成物、アゾ金属錯体系の黄色染料とフタロシアニン系のシアン色染料とを混合した緑色組成物等があるが、これらの例からわかるように、これらの材料は、化学構造が全く異なる染料の混合物である。したがって、これらの染料混合物を含むエマルジョンを調製しようとする、そこで用いる単量体組成物は、全ての構成染料を均一に溶解する良溶媒でなければならない。また、染料によって溶解性にかなりの差があると、その混合物から形成した塗膜は、濁りのために光透過率が低下したり、分光スペクトルがずれたりすることがあるので、単量体の選定は容易ではなかった。

【0006】更に、単に染料に対する溶解性が同程度というだけでなく溶解度が高いことが求められる。即ち、化学構造が全く異なる染料の混合物でも、均一に高濃度に溶解する単量体組成物を選定することが、第一条件となるが、特公昭52-29336号公報ではそれらの配慮はなされていない。

【0007】また、着色料には耐久性が要求される。一般に、染料は、顔料に比べて耐久性に劣るが、被覆する樹脂材料によっては、かなり耐久性が向上するとされている。耐久性の向上には単量体構造の影響が最も大きく、架橋も有効な手段であるが、以下のような問題点を有している。即ち、多官能性単量体を共重合させたエマルジョンは架橋構造をもっているが、架橋剤濃度を高くすると染料の分散が不安定になり、更に、造膜性が低下して、平滑で柔軟な膜が得にくくなる。

[0004] In addition, in Japan Examined Patent Publication Sho 52 - 29336 disclosure, occasion where one, two or more kinds of unsaturated monomer which includes butoxy methyl acrylamide etc and copolymerization with one, two or more kinds of the unsaturated monomer which includes vinyl chloride and styrene etc are done, in the above-mentioned unsaturated monomer dye after melting or dispersing, it copolymerizes above-mentioned unsaturated monomer, method which produces the colored microparticle where inside colors with dye is disclosed.

[0005] But, colored microparticle which is acquired with this method dye was not something which is included in satisfactory high concentration and uniform, in addition, was not something which possesses satisfactory optical property and durability. In addition, with dye of one kind, it is difficult regarding the ink and coloration emulsion, to actualize spectrum of the primary color, tone has done usually, by mixing dye of the several types. In this case, there is a yellow dye of blue composition and azo metal complex type which mix with cyan dye of for example phthalocyanine type and cobalt color dye of anthraquinone type as types of dye, and a green color composition etc which mixes with cyan dye of phthalocyanine type, but as understood from these examples, these material are the blend of dye where chemical structure differs completely. Therefore, when it tries to manufacture emulsion which includes the dye blend, monomer composition which is used there must be good solvent which melts the all constitution dye in uniform. In addition, when there is a considerable difference in solubility depending upon dye, as for coating which was formed from the blend, optical transmittance decreases because of turbidity, because there are times when spectrum slips, selection of monomer was not easy.

[0006] Furthermore, solubility simply for dye it can seek fact that the solubility is high not only calling same extent. Namely, it becomes first condition even with mixture of dye where the chemical structure differs completely to select monomer composition which it can melt in the high concentration in uniform, but with Japan Examined Patent Publication Sho 52 - 29336 disclosure those consideration it is not released.

[0007] In addition, durability is required to dye. Generally, dye is inferior to durability in comparison with the pigment, but it is assumed that durability improves quite, depending upon the resin material which is covered. Influence of monomer structure is largest to improvement of durability, also crosslinking is effective means, but like below it has possessed the problem. Namely, emulsion which copolymerizes polyfunctional monomer has crosslinked structure, but when crosslinking agent concentration is made high, dispersion of dye

【0008】また、従来の着色樹脂エマルジョンは、特に、ガラス等の無機材や金属等に塗布する場合の接着力が充分でなかった。また、焼き付け塗装等の高温処理を施す場合には、膜が収縮し、内部応力も増加するため、剥離しやすくなるという問題点を有していた。このように、従来においては、耐久性に優れ、かつ、高温処理を施しても剥離しない膜を作製するうえで、充分満足のいく着色樹脂エマルジョンは得られていないのが現状であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、化学構造が全く異なる染料の混合物を、均一に、かつ、高濃度に配合した着色樹脂が分散し、耐久性に優れ、かつ、高温処理を施しても剥離しない膜を作製することができる着色樹脂エマルジョン、及び、該着色樹脂エマルジョンを用いて得られる着色微粒子、透明着色膜、透明着色硬化膜を提供することを目的とする。

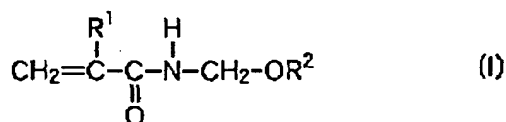
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、単量体組成物と油溶性染料と重合性基を有する有機珪素単量体とを、重合開始剤、及び、重合性基を有する反応性乳化剤の存在下で乳化重合させることにより得られることを特徴とする着色樹脂エマルジョンである。以下に、本発明を詳述する。

【0011】本発明の着色樹脂エマルジョンにおいて用いられる単量体組成物としては特に限定されず、例えば、下記一般式(1)；

【0012】

【化3】



【0013】で表される熱縮合性の側鎖を有する単量体

becomes unstable, furthermore, film forming property decreases, flexible film becomes difficult to obtain with smooth.

[0008] In addition, as for conventional colored resin emulsion, especially, adhesion strength when it applies to glass or other inorganic material and metal etc was not satisfactory. In addition, when bake-on painting or other high temperature treatment is administered, it had possessed the problem that film contracts, because also internal stress increases, the becomes easy to peel off. This way, when producing film which is superior in durability impact, at same time, administering high temperature treatment, does not peel off, the satisfactory as for colored resin emulsion which it is satisfied fact that it is not acquired was present state.

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention] You consider this invention, on description above, blend of dyewhere chemical structure differs completely, in uniform, at same time, you designate that it offers colored microparticle, transparent color film and transparent color cured film which are acquired making use of colored resin emulsion, and said colored resin emulsion which can produce film where colored resin which is combined to high concentration disperses, is superior in durability, at same time, administering the high temperature treatment, does not peel off as objective.

[0010]

[Means to Solve the Problems] This invention is colored resin emulsion which designates that it is acquired monomer composition and solvent dye and organosilicon monomer which possesses polymerizable group, by emulsion polymerization doing under existing of reactive emulsifier which possesses polymerization initiator, and polymerizable group as feature. Below, this invention is detailed.

[0011] As monomer composition which is used in colored resin emulsion of this invention especially not to be limited, for example below-mentioned General Formula (1):

[0012]

[Chemical Formula 3]

[0013] So you can list monomer composition etc which 70 wt%

(以下、重合性単量体 (I) ともいう) を少なくとも 70 重量%含有する単量体組成物等が挙げられる。上記重合性単量体 (I) において、 $R^1$  は、水素原子又はメチル基を表す。従って、上記重合性単量体 (I) は、アクリル酸アミド誘導体又はメタクリル酸アミド誘導体である。 $R^2$  は、炭素数 3~6 のアルキル基を表す。 $R^2$  としては、例えば、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

【0014】上記重合性単量体 (I) の含有量が 70 重量%未満では、染料を高濃度に溶解することが困難になることがあるため、上記範囲が好ましい。上記単量体組成物は、上記重合性単量体 (I) 単独からなるものであってもよいし、他の重合性単量体との混合物であってもよい。

【0015】上記他の重合性単量体としては、上記重合性単量体 (I) と共重合可能なもので、かつ、油性染料を溶解させることができるものが好ましく、例えば、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、スチレン、メタクリルアミド等の 1 分子中に 1 個の重合性不飽和結合を有する重合性単量体；エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリットテトラアクリレート、アリルメタクリレート、ビニルメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート等の 1 分子中に 2 個以上の重合性不飽和結合を有する重合性単量体等が挙げられる。これらのなかでは、広範囲の油性染料に対して溶解性に優れていることから、グリシジルメタクリレートがより好ましい。これらの他の重合性単量体は、単独で用いられてもよいし、2 種以上併用されてもよい。

【0016】上記他の重合性単量体の配合量は、全単量体組成物の 30 重量%以下が好ましいが、上記他の重合性単量体が 1 分子中に 1 個の重合性不飽和結合を有する重合性単量体の場合には、10 重量%以下がより好ましく、5 重量%以下が更に好ましい。また、上記他の重合性単量体が 1 分子中に 2 個以上の重合性不飽和結合を有する重合性単量体の場合には、0.1~10 重量%がより好ましく、0.5~5 重量%が更に好ましい。上記 1 分子中に 2 個以上の重合性不飽和結合を有する重合性単量体が、0.1 重量%未満では、重合速度が加速し、エマルジョン粒子内の染料を固定する効果があまり期待できず、10 重量%を超えると染料の溶解度を低下させるだけでなく、エマルジョン粒子の凝集、染料の析出等が起こり易くなる。

contains monomer (Below, even polymerizable monomer (I) you call) which possesses side chain of thermal condensation property which is displayed at least. In above-mentioned polymerizable monomer (I),  $R^1$  displays hydrogen atom or methyl group. Therefore, above-mentioned polymerizable monomer (I) is acrylamide derivative or methacrylamide derivative.  $R^2$  displays carbon number 3 to 6 alkyl group. As  $R^2$ , you can list for example *n*-propyl group, *i*-propyl group, *n*-butyl group, *i*-butyl group and *t*-butyl group etc.

[0014] Content of above-mentioned polymerizable monomer (I) under 70 weight%, because there are times when it becomes difficult to melt dye in high concentration, above-mentioned range is desirable. Above-mentioned monomer composition may be something which consists of the above-mentioned polymerizable monomer (I) alone and, it is possible to be a blend of other polymerizable monomer.

[0015] As above-mentioned other polymerizable monomer, with above-mentioned polymerizable monomer (I) and copolymerizable ones, at same time, those which can melt solvent dye are desirable, possess polymerizable unsaturated bond of 1 in for example glycidyl methacrylate, methyl methacrylate, the ethyl methacrylate, butyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, styrene and methacrylamide or other 1 molecule polymerizable monomer; You can list ethyleneglycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, allyl methacrylate, the vinyl methacrylate, glycerol dimethacrylate, divinyl benzene and polymerizable monomer etc which possesses the polymerizable unsaturated bond of 2 or more in triallyl isocyanurate or other 1 molecule. Among these, from fact that it is superior in solubility vis-a-vis the solvent dye of broad range, glycidyl methacrylate is more desirable. These other polymerizable monomer may be used with alone and, 2 kinds or more it is possible to be jointly used.

[0016] As for compounded amount of above-mentioned other polymerizable monomer, 30 wt% or less of total monomer composition ones is desirable, but when it is a polymerizable monomer where the above-mentioned other polymerizable monomer has polymerizable unsaturated bond of 1 in 1 molecule, the 10 wt% or less is more desirable, 5 wt% or less furthermore is desirable. In addition, when it is a polymerizable monomer where above-mentioned other polymerizable monomer has polymerizable unsaturated bond of 2 or more in 1 molecule, 0.1 to 10 weight% is more desirable, the 0.5 to 5 weight% furthermore is desirable. polymerizable monomer which possesses polymerizable unsaturated bond of 2 or more in the above-mentioned 1 molecule be able to accelerate, excessively not be able to expect effect which locks dye inside emulsion particle, under the 0.1 weight%, polymerization rate,

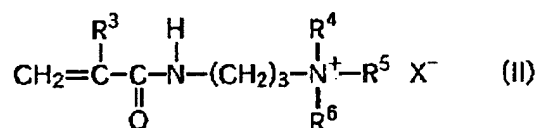
【0017】本発明の着色樹脂エマルジョンにおいて用いられる油溶性染料としては特に限定されないが、20℃の有機溶媒に対する溶解度が1重量%以上であり、20℃の水に対する溶解度が1重量%以下であり、かつ、100℃の水に対する溶解度が10重量%以下であるものが好ましい。上記有機溶媒としては特に限定されず、例えば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ケトン、エステル、アルコール、アミド等が挙げられる。

【0018】上記した特性を有する油溶性染料の具体例としては、例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、トリフェニルメタン系染料等；アゾ金属錯体染料、アニオン性染料とカチオン性単量体との塩、アニオン性染料とカチオン性染料との塩；なお、カラーインデックス番号でいうと solvent blue 44, 45, 59, 104; solvent red 24, 68, 89, 124; solvent yellow 13, 14, 33, 79, 93; vat blue 1, 6; vat yellow 6 等が挙げられる。これらのなかでは、アゾ金属錯体染料やアニオン性染料とカチオン性単量体との塩が好ましい。

【0019】上記カチオン性単量体としては、上記アニオン性染料と反応し塩を生成するものであれば特に限定されないが、上記重合性単量体 (I) との相溶性が高いことから、下記一般式 (I)；

【0020】

【化4】



【0021】(式中、 $\text{R}^3$  は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  は、それぞれ独立して、炭素数1～8のアルキル基、アラルキル基又はシクロアルキル基を表し、 $\text{X}$  は、ハロゲン原子を表し、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  で表される基に含まれる炭素数の合計が8以上である) で表されるカチオン性単量体が好ましい。

【0022】上記一般式 (I) で表されるカチオン性単量体において、 $\text{R}^3$  は、水素原子又はメチル基を表す。従って、上記単量体組成物は、アクリル酸アミド誘導体又はメタクリル酸アミド誘導体である。 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、

when it exceeds 10 weight%, solubility of dye decreases not only, cohesion of emulsion particle and precipitation etc of the dye are likely to happen.

[0017] As solvent dye which is used in colored resin emulsion of this invention especially it is not limited. solubility for organic solvent of 20 °C is 1 wt% or more, solubility for the water of 20 °C is 1 wt% or less, at same time, those where the solubility for water of 100 °C is 10 wt% or less are desirable. As above-mentioned organic solvent especially it is not limited, can list the for example hydrocarbon, halogenated hydrocarbon, ketone, ester, alcohol and amide etc.

[0018] As embodiment of solvent dye which possesses characteristic which you inscribed, furthermore; salt of azo metal complex dye, anionic dye and the cation monomer, salt of anionic dye and cation dye such as for example azo type dye, anthraquinone type dye, phthalocyanine type dye and triphenylmethane dye; when you refer to color index number, solvent blue 44 and the 45, 59, 104; solvent red 24, 68 and 89, 124; solvent yellow 13, 14, the 33, 79 and 93; you can list vat blue 1 and 6; the vat yellow 6 etc. Among these, salt of azo metal complex dye and anionic dye and cation monomer is desirable.

[0019] As above-mentioned cation monomer, it reacts with above-mentioned anionic dye and if it is something which forms salt, especially it is not limited. From fact that compatibility of above-mentioned polymerizable monomer (I) is high, the below-mentioned General Formula (II);

[0020]

[Chemical Formula 4]

[0021] Cation monomer which is displayed with (In Formula,  $\text{R}^3$  displays hydrogen atom or methyl group,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  and the  $\text{R}^6$ , becoming independent respectively, display carbon number 1 to 8 alkyl group, the aralkyl group or cycloalkyl group, total of carbon number which is included in the group where  $\text{X}$  displays halogen atom, is displayed with  $\text{R}^4$ , the  $\text{R}^5$  and  $\text{R}^6$  is 8 or more.) is desirable.

[0022]  $\text{R}^3$  displays hydrogen atom or methyl group in cation monomer which is displayed with the above-mentioned General Formula (II). Therefore, above-mentioned monomer composition is acrylamide derivative or methacrylamide



R<sup>6</sup> は、それぞれ独立して、炭素数 1～8 のアルキル基、アラルキル基又はシクロアルキル基を表す。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、ベンジル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0023] 上記 R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> で表される基に含まれる炭素数の合計は 8 以上であり、これらの組み合わせとしては、例えば、メチル基、メチル基及びベンジル基、エチル基、エチル基及びベンジル基等が挙げられる。

[0024] 上記 R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> で表される基に含まれる炭素数の合計が 8 未満では、親水性が強く、上記アニオン性染料との反応により疎水性の塩を生成することが難しいため好ましくない。上記一般式 (I) で表されるカチオン性単量体は、疎水性が比較的強く、上記アニオン性染料との反応により塩を析出させることができる。

[0025] 更には、上記一般式 (I) で表されるカチオン性単量体と上記単量体組成物とを共重合させることにより、生成する重合体に上記油性染料を固定させ、上記油性染料の脱離を抑制することができる。上記油性染料の配合量は、上記単量体組成物 100 重量部に対して、1～50 重量部が好ましく、5～30 重量部がより好ましい。上記配合量が、50 重量部を超えると上記染料組成物の濃度が高くなりすぎて、添加しにくくなるだけではなく、重合時に染料が分離する場合がある。

[0026] 上記アニオン性染料とカチオン性単量体とを反応させることにより得られる塩を油性染料として用いる場合には、上記油性染料を溶解させる上記単量体組成物として、上記重合性単量体 (I) を 90 重量%以上含有する単量体組成物を用いるのがより好ましい。

[0027] 本発明の着色樹脂エマルジョンにおいて用いられる重合性基を有する有機珪素単量体としては特に限定されず、例えば、下記一般式 (I) 等で表される単量体等が挙げられる。

[0028]

derivative. R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup>, becoming independent respectively, display carbon number 1 to 8 alkyl group, aralkyl group or cycloalkyl group. As R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup>, you can list for example methyl group, the ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, benzyl group and cyclohexyl group etc.

[0023] Above-mentioned R<sup>4</sup>, total of carbon number which is included in the group which is displayed with R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> is the 8 or more, you can list for example methyl group, methyl group and benzyl group, ethyl group, the ethyl group and benzyl group etc as these combinations.

[0024] Above-mentioned R<sup>4</sup>, total of carbon number which is included in the group which is displayed with R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> under the 8, hydrophilicity is strong, because it is difficult to form hydrophobic salt with reaction with above-mentioned anionic dye is not desirable. As for cation monomer which is displayed with above-mentioned General Formula (I), the hydrophobicity is strong relatively, can precipitate salt due to the reaction with above-mentioned anionic dye.

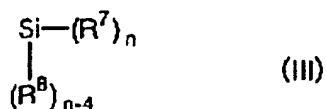
[0025] Furthermore, locking above-mentioned solvent dye in polymer which is formed by copolymerizing with cation monomer and above-mentioned monomer composition which are displayed with above-mentioned General Formula (I), you can control the liberation of above-mentioned solvent dye. As for compounded amount of above-mentioned solvent dye, 1 to 50 parts by weight is desirable vis-a-vis above-mentioned monomer composition 100 parts by weight, 5 to 30 parts by weight is more desirable. When above-mentioned compounded amount, exceeds 50 parts by weight, concentration of the above-mentioned dye composition becoming too high, not only becoming difficult to add, at time of polymerization there are times when the dye separates.

[0026] When above-mentioned anionic dye and cation monomer or salt which is acquired by reacting it uses, as solvent dye it is more desirable as the above-mentioned monomer composition which melts above-mentioned solvent dye, to use the monomer composition which above-mentioned polymerizable monomer (I) 90 weight % or more is contained.

[0027] As organosilicon monomer which possesses polymerizable group which is used in colored resin emulsion of the this invention especially it is not limited, it can list monomer etc which is displayed with for example below-mentioned general formula (I) etc.

[0028]

[化 5]



【0029】（式中、 $\text{R}^7$  は重合性基を表し、 $\text{R}^8$  は重合性基以外の基を表し、 $n$  は、1又は2を表す。）

上記重合性基としては、例えば、ビニル基、アリル基等が挙げられる。上記重合性基以外の基としては、例えば、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基等の加水分解可能な基：アルキル基等が挙げられる。これらのなかでは、上記重合性基以外の基として、加水分解可能な基を少なくとも1種含むものが好ましい。その理由は、得られる着色樹脂エマルジョンとガラス等の無機材との接着性が向上するからである。このような重合性基を有する有機珪素単量体の具体例としては、例えば、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン等が挙げられる。

【0030】上記重合性基を有する有機珪素単量体の配合量は、上記単量体組成物100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。上記重合性基を有する有機珪素単量体の配合量が、0.1重量部未満では、添加効果が弱い場合があり、10重量部を超えると、油性染料の単量体組成物への溶解度が低下する場合がある。このような重合性基を有する有機珪素単量体を用いることにより、本発明の着色樹脂エマルジョンをガラス、セラミック等の無機材からなる基板に塗布する際の塗布膜の接着強度を大きく向上させることができる。

【0031】本発明の着色樹脂エマルジョンは、上記単量体組成物と上記油性染料と上記重合性基を有する有機珪素単量体とを、重合開始剤、及び、重合性基を有する反応性乳化剤（以下、重合性乳化剤ともいう）の存在下で乳化重合させることにより得られる。

【0032】上記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、油性又は水溶性の有機アゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、有機過酸化物、上記無機過酸化物と亜硫酸塩等の還元剤を組み合わせたレドックス組成物等が挙げられる。これらのな

[Chemical Formula 5]

[0029] (In Formula,  $\text{R}^7$  displays polymerizable group,  $\text{R}^8$  displays the group other than polymerizable group,  $n$  displays 1 or 2.)

As above-mentioned polymerizable group, you can list for example vinyl group and allyl group etc. As group other than above-mentioned polymerizable group, you can list the for example alkoxy group, phenoxy group and amino group or other hydrolyzable group; alkyl group etc. Among these, those which hydrolyzable group at least 1 kind are included are desirable as group other than above-mentioned polymerizable group. Because as for reason, adhesiveness of colored resin emulsion and the glass or other inorganic material which are acquired improves. You can list for example trimethoxy vinyl silane and triethoxy vinyl silane etc as embodiment of organosilicon monomer which possesses this kind of polymerizable group.

[0030] As for compounded amount of organosilicon monomer which possesses above-mentioned polymerizable group, 0.1 to 10 parts by weight is desirable vis-a-vis above-mentioned monomer composition 100 parts by weight. compounded amount of organosilicon monomer which possesses above-mentioned polymerizable group, under 0.1 parts by weight, are times when addition effect is weak, when it exceeds 10 parts by weight, are times when solubility to monomer composition of solvent dye decreases. When colored resin emulsion of this invention applying to substrate which consists of the glass and ceramic or other inorganic material by using organosilicon monomer which possesses this kind of polymerizable group, adhesion strength of coated film it can improve largely.

[0031] Colored resin emulsion of this invention is acquired above-mentioned monomer composition and the above-mentioned solvent dye and organosilicon monomer which possesses the above-mentioned polymerizable group, by emulsion polymerization doing under existing of reactive emulsifier (Below, even polymerizable emulsifier you call) which possesses polymerization initiator, and polymerizable group.

[0032] As above-mentioned polymerization initiator especially it is not limited, it can list the for example oil-soluble or water soluble organic azo compound, potassium persulfate, ammonium persulfate or other inorganic peroxide, organic peroxide, the above-mentioned inorganic peroxide and redox

かでは、有機アゾ化合物が好ましく、半減期 10 時間で分解温度が 40 ~ 80 °C の有機アゾ化合物がより好ましい。

【0033】上記水溶性の有機アゾ化合物としては、カチオン性のものと、アニオン性のものとがある。これらのなかで、どの有機アゾ化合物を用いるかは特に限定されず、後述する重合性基を有する反応性乳化剤に対応させて、最適なものを用いればよい。

【0034】上記油性染料として、上記アゾ染料の金属錯体、及び/又は、上記アニオン性染料とカチオン性単量体とを反応させることにより得られる塩を用いる場合には、重合開始剤として油性の有機アゾ化合物を用いるのが好ましい。

【0035】上記重合性乳化剤としては、特に限定されず、例えば、アニオン性、カチオン性、又は、非イオン性の重合性基含有界面活性剤等が挙げられる。上記重合性基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。

【0036】これらのなかでは、カチオン性の重合性基含有界面活性剤は分散性があまり強くなく、非イオン性の重合性基含有界面活性剤は得られる着色樹脂エマルジョン中の着色樹脂の粒子径が大きくなる傾向があるため、アニオン性の重合性基含有界面活性剤が好ましい。

【0037】上記アニオン性の重合性基含有界面活性剤としては、例えば、スルホン酸（塩）型、カルボン酸（塩）型、リン酸エステル（型）等が挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアリルグリシジルニルフェニルエーテルの硫酸エステル塩（旭電化社製、アデカリアソープ SE）、ポリオキシエチレンニルプロベニルエーテルの硫酸エステル塩（第一工業製薬社製、アクアロン HS）、ニューフロンティア（第一工業製薬社製）等が挙げられる。これらのなかでは、重合性不飽和結合を有するリン酸エステルが、エマルジョン粒子に固定されるため、塗膜の物性に悪影響を与えないという利点を有することから好ましい。

【0038】上記アニオン性の重合性基含有界面活性剤を用いる場合には、該界面活性剤との相互作用が少ない点から、上記重合開始剤として、アニオン性有機アゾ化合物を用いることが好ましい。

【0039】このような重合性乳化剤を用いることにより、得られる着色樹脂エマルジョンの泡立ちを抑制し、

composition etc which combines sulfite salt or other reductant. Among these, organic azo compound is desirable, decomposition temperature organic azo compound of 40 to 80 °C is more desirable with half-life 10 hours.

[0033] As above-mentioned water soluble organic azo compound, there are with those of cation and those of anionic. Among these, it uses which organic azo compound, especially it is not limited and corresponding to reactive emulsifier which possesses polymerizable group which it mentions later, it should have used optimum ones.

[0034] As above-mentioned solvent dye, when metal complex of above-mentioned azo dye, and/or, above-mentioned anionic dye and cation monomer salt which is acquired by reacting is used, it is desirable to use the organic azo compound of oil-soluble, as polymerization initiator.

[0035] As above-mentioned polymerizable emulsifier, especially it is not limited, for example anionic, the cation, can list or nonionic polymerizable group content surfactant etc. As above-mentioned polymerizable group, you can list for example acryloyl group and methacryloyl group etc.

[0036] Among these, as for polymerizable group content surfactant of cation dispersibility is not strong excessively, as for polymerizable group content surfactant of nonionic because there is a tendency where particle diameter of colored resin in colored resin emulsion which is acquired becomes large, polymerizable group content surfactant of anionic is desirable.

[0037] As polymerizable group content surfactant of above-mentioned anionic, you can list for example sulfonic acid (salt) type, carboxylic acid (salt) type and phosphate ester (型) etc. Concretely, sulfuric acid ester salt of polyoxyethylene allyl glycidyl nonyl phenyl ether (Asahi Denka Kogyo K.K. (DB 69-057-1187) supplied and Adeka Reasoap SE), sulfuric acid ester salt of polyoxyethylene nonyl propenyl ether (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (DB 69-055-7798) supplied and Aqualon IS), you can list new freon tear (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (DB 69-055-7798) supplied) etc. Among these, because phosphate ester which possesses polymerizable unsaturated bond, it is locked to emulsion particle, it is desirable from fact that it possesses the benefit that does not give adverse effect to property of coating.

[0038] When polymerizable group content surfactant of above-mentioned anionic is used, it is desirable to use anionic organic azo compound, from point where interaction of the said surfactant is little, as above-mentioned polymerization initiator.

[0039] you can control lathering of colored resin emulsion which is acquired by using this kind of polymerizable emulsifier,

更には、基材との接着性を向上させることができる。上記重合性乳化剤は、他の重合性基を有さない乳化剤（以下、非重合性乳化剤という）と併用してもよい。

【0040】上記非重合性乳化剤としては特に限定されず、例えば、アニオン性、カチオン性及び非イオン性の界面活性剤等が挙げられる。これらのなかでは、カチオン性界面活性剤は分散性が強くなく、非イオン性界面活性剤は得られるエマルジョンの粒子径が大きくなる傾向があるので、アニオン性界面活性剤が好ましい。上記非重合性乳化剤としてアニオン性界面活性剤を用いる場合には、上記重合開始剤としては、上記非重合性乳化剤との相互作用が少ないことからアニオン性有機アゾ化合物を用いるのが好ましい。

【0041】上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸アンモニウム等のアルキルスルホン酸塩等が挙げられる。

【0042】上記乳化重合により着色樹脂エマルジョンを製造する方法としては特に限定されず、その反応条件は、使用する単量体組成物、油性染料、有機珪素単量体、重合開始剤、及び、乳化剤（重合性乳化剤のみ、又は、重合性乳化剤と非重合性乳化剤との混合物）等の種類に応じて適宜設定すればよく、例えば、重合性単量体（I）を含有する単量体組成物、乳化剤、及び、脱イオン水をフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら、温度を反応温度まで昇温し、次に重合開始剤の溶液をフラスコ内に注入し、重合性基を有する有機珪素単量体及び油性染料を含む染料溶液を1～2時間かけて滴下し、更に、同温度で3～4時間攪拌した後、室温まで冷却する方法等を用いて乳化重合を行うことにより、着色樹脂エマルジョンを製造することができる。

【0043】上記重合開始剤の配合量は、上記単量体組成物100重量部に対して0.1～10重量部が好ましい。より好ましくは、0.2～5重量部である。上記乳化剤の濃度は特に限定されないが、0.5～10重量%が好ましい。また、上記乳化剤の配合量は特に限定されないが、上記乳化剤水溶液に対する上記染料組成物の重量比で1/5～1/1が好ましい。上記反応温度は特に限定されないが、通常、10～100℃が好ましい。より好ましくは、40～80℃である。

furthermore, adhesiveness of substrate can improve. emulsifier which does not possess other polymerizable group (Below, unpolymerizable emulsifier you call) with it is possible to jointly use above-mentioned polymerizable emulsifier.

[0040] As above-mentioned unpolymerizable emulsifier especially it is not limited, can list the for example anionic, cation and surfactant etc of nonionic. Among these, as for cationic surfactant dispersibility not to be strong, because as for nonionic surfactant there is a tendency where particle diameter of emulsion which is acquired becomes large, anionic surfactant is desirable. When anionic surfactant is used as above-mentioned unpolymerizable emulsifier, it is desirable to use anionic organic azo compound from fact that interaction of above-mentioned unpolymerizable emulsifier is little as above-mentioned polymerization initiator.

[0041] As above-mentioned anionic surfactant, you can list for example alkyl sodium sulfate, alkyl ammonium sulfate or other alkyl sulfonate, the sodium alkyl sulfonate and alkyl ammonium sulfonate or other alkyl sulfonate etc.

[0042] As method which produces colored resin emulsion with a above-mentioned emulsion polymerization especially it is limited, As for reaction condition, You use monomer composition, solvent dye, organosilicon monomer, polymerization initiator, and, If it sets appropriately according to emulsifier (Only polymerizable emulsifier, blend of or polymerizable emulsifier and unpolymerizable emulsifier) or other types, good, for example polymerizable monomer (I) is contained monomer composition, emulsifier, and, deionized water in flask to insert, While agitating under nitrogen stream, temperature rise it does temperature to thereaction temperature, next can fill solution of polymerization initiator inside flask, the 1 to 2 hours applying dye solution which includes organosilicon monomer and solvent dye which possess polymerizable group it can drip, it can produce colored resin emulsion by doing the emulsion polymerization furthermore, with same temperature 3 to 4 hours after agitating, making use of method etc which it cools to room temperature.

[0043] As for compounded amount of above-mentioned polymerization initiator, 0.1 to 10 parts by weight is desirable vis-a-vis above-mentioned monomer composition 100 parts by weight. It is a more preferably and a 0.2 to 5 parts by weight. concentration of above-mentioned emulsifier especially is not limited. 0.5 to 10 weight % is desirable. In addition, compounded amount of above-mentioned emulsifier especially is not limited. 1/5 to 1/1 is desirable with weight ratio of above-mentioned dye composition for the above-mentioned emulsifier aqueous solution. Above-mentioned reaction temperature especially is not limited. usually, 10 to 100 °C is desirable. It is a more preferably and a 40 to 80 °C.

【0044】このようにして得られた着色樹脂エマルジョンは、高濃度に染料を含有する微粒子が分散した光学特性及び耐久性の高いものである。特に、油溶性染料として、アニオン性染料とカチオン性単量体とを反応させることにより得られる塩を用いると上記カチオン性単量体が共重合体中に組み込まれるため、上記アニオン性染料はイオン結合により、共重合体の微粒子中にしっかりと固定される。

【0045】また、上記アニオン性染料とカチオン性単量体とを反応させることにより得られる塩は、殆どの疎水性単量体には溶解しないが、重合性単量体(1)には溶解し、重合開始剤として油溶性の有機アゾ化合物と組み合わせることにより重合反応が進行し、上記の特性を有する着色樹脂エマルジョンが得られる。

【0046】また、油溶性染料として、上記アゾ染料の金属錯体を用いた場合には、重合開始剤として油溶性の有機アゾ化合物を用いることにより重合反応が進行し、高濃度に染料を含有する微粒子が分散した光学特性及び耐久性の高い着色樹脂エマルジョンが得られる。得られた上記着色樹脂エマルジョン中の溶媒を飛散させた後、洗浄等を行うことにより、着色微粒子を得ることができる。上記着色微粒子もまた本発明の1つである。

【0047】上記乳化重合により得られる着色樹脂エマルジョン、上記着色樹脂エマルジョンと染料を含まない樹脂エマルジョンとの混合液、又は、上記着色樹脂エマルジョンと樹脂水溶液との混合液を基板上に流延することにより、亀裂を含まない均一で柔軟な透明着色膜を形成することができる。

【0048】上記の基板上に流延する方法としては、基板上に上記着色樹脂エマルジョン、又は、上記混合液を均一に流延できる方法であれば特に限定されず、例えば、ロールコート法、スピンコート法、スクリーン印刷等の通常の印刷に用いられる方法等が挙げられる。上記透明着色膜もまた本発明の1つである。

【0049】また、上記透明着色膜に熱処理を施すことにより、透明着色硬化膜を好適に形成することができる。上記透明着色硬化膜は、亀裂を含まない均一で透明な連続膜であり、更に、有機溶媒に対して溶解することがないため、種々の基材の着色に利用することができる。上記透明着色硬化膜もまた本発明の1つである。

[0044] Colored resin emulsion which it acquires in this way is so melting where optical property and durability which fine particle which contains dye in high concentration disperses are high. Especially, when anionic dye and cation monomer salt which is acquired by reacting is used as solvent dye, because above-mentioned cation monomer is installed in copolymer, above-mentioned anionic dye is locked in the fine particle of copolymer securely by ionic bond.

[0045] In addition, above-mentioned anionic dye and cation monomer it does not melt the salt which is acquired by reacting, in most hydrophobic monomer. It melts in polymerizable monomer (1), as polymerization initiator combining with organic azo compound of the oil-soluble polymerization reaction advances due to especially, colored resin emulsion which possesses the above-mentioned characteristic is acquired.

[0046] In addition, when metal complex of above-mentioned azo dye is used as the solvent dye, polymerization reaction advances from fact that organic azo compound of the oil-soluble is used as polymerization initiator, colored resin emulsion where optical property and durability which microparticle which contains dye in high concentration disperses are high is acquired. colored microparticle can be acquired solvent in above-mentioned colored resin emulsion which is acquired after scatter, by washing etc. Also above-mentioned colored microparticle and is one of this invention.

[0047] Flexible transparent color film can be formed with uniform which does not include the crack colored resin emulsion, above-mentioned colored resin emulsion and mixed solution of resin emulsion which which does not include dye are acquired by the above-mentioned emulsion polymerization, mixed solution of or above-mentioned colored resin emulsion and resin aqueous solution by casting doing on substrate.

[0048] As method which casting is done on above-mentioned substrate, on the substrate above-mentioned colored resin emulsion, or above-mentioned mixed solution if it is a method which casting it is possible in uniform especially it is not limited, for example roll coating method, spin coating method and method etc which is used for screen printing or other conventional printing it can list. Also above-mentioned transparent color film and is one of this invention.

[0049] In addition, transparent color cured film can be formed ideally by administering the heat treatment to above-mentioned transparent color membrane. Above-mentioned transparent color cured film is transparent continuous film with uniform which does not include crack, because there are not times when it melts furthermore, vis-a-vis organic solvent, it can utilize in coloration of the various substrate. Also above-mentioned transparent color cured film and is one of this invention.

【0050】更に、異なる色彩の染料を含有する複数種の着色樹脂エマルジョンを、透明基板上の定められた区画にそれぞれ塗布し、その後熱処理を施すことにより、液晶表示装置等に用いられるカラーフィルタを好適に形成することができる。また、本発明の着色樹脂エマルジョンを用い、高濃度に染料を含有する微粒子が分散した、光学特性及び耐久性に優れるインクジェット用インクを得ることができる。

【0051】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0052】実施例 1

ドデシル硫酸ナトリウム 2 重量部、ニューフロンティア S510（第一工業製薬社製、リン酸基を有する重合性界面活性剤）4 重量部、脱イオン水 194 重量部、及び、*n*-ブトキシメチルアクリルアミド 10 重量部をフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら、液温を 50 °C に上げた。次に、V-70（和光純薬社製、油性アゾ系重合開始剤）0.5 重量部を含むエタノール溶液 10 重量部をフラスコ内に注入し、すぐに、下記組成からなる染料溶液を 2 時間かけて滴下した。その後、同温度で 3 時間攪拌した後、室温に冷却し、着色樹脂エマルジョンを得た。得られた着色樹脂エマルジョンを、孔径 1 μm のフィルターでろ過した後、レーザ光散乱粒径分布測定器（大塚電子社製）を用いて熱硬化性着色樹脂の粒子径を測定したところ、平均粒子径は 92 nm であった。

【0053】染料溶液の組成

*n*-ブトキシメチルアクリルアミド 89 重量部

エチレングリコールジメタクリレート 1 重量部

オラゾールレッド G（チバガイギー社製、赤色アゾ染料の金属錯体）20 重量部

トリメトキシビニルシラン 2 重量部

【0054】得られた着色樹脂エマルジョンについて、下記に示す基盤目法により評価した。結果を表 1 に示した

[0050] Furthermore, it can apply to partition where top of transparent substrate can decide colored resin emulsion of multiple kinds which contains dye of color which differs, respectively, it can form color filter which is used for the liquid crystal display equipment etc after that by administering thermal processing, ideally. In addition, ink for inkjet which microparticle which contains the dye in high concentration making use of colored resin emulsion of this invention, dispersed, is superior in optical property and durability can be acquired.

[0051]

[Working Example(s)] Putting out Working Example below, furthermore you explain this invention in detail, but this invention is not something where are limited in only these Working Example.

[0052] Working Example 1

While sodium dodecyl sulfate 2 parts by weight and new freon ear S510 (It possesses Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (DB 61-055-7798) supplied and phosphoric acid group polymerizability surfactant) 4 parts by weight, inserting deionized water 194 parts by weight, and *n*-butoxy methyl acrylamide 10 parts by weight in flask, agitating under nitrogen stream, it increased the liquid temperature to 50 °C. Next, it filled ethanol solution 10 parts by weight which includes V-70 Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) supplied and oil-soluble azo type polymerization initiator) 0.5 parts by weight inside the flask, immediately, 2 hours it applied dye solution which consists of the below-mentioned composition and dripped. after that, with same temperature 3 hours after agitating, it cooled in room temperature, acquired colored resin emulsion. When particle diameter of thermosetting colored resin was measured after filtering the colored resin emulsion which is acquired, with filter of hole diameter 1 μm, making use of the laser light scattering type particle diameter distribution measuring apparatus (Otsuka Denshi K.K. (DB 70-451-5253) supplied), average particle diameter was 92 nm.

[0053] Composition of dye solution

*N*-butoxy methyl acrylamide 89 parts by weight

Ethyleneglycol dimethacrylate 1 part by weight

Orasol red G (metal complex of Ciba-Geigy make and red color azo dye) 20 parts by weight

Trimethoxy vinyl silane 2 parts by weight

[0054] Colored resin emulsion which it acquires being attached, you appraised with the grid method which it shows on

## 評価方法

得られた着色樹脂エマルジョンをガラス板に2 μmの厚さで流延し、100°Cで1時間乾燥させた後、膜に2 mm角のクロスカットを施し、試験片を得た。得られた試験片を、更に、250°Cで1時間乾燥した後、クロスカット部の剥離状況を目視により観察した。なお、結果は、剥離していない試験片数と全体の試験片数との比（剥離していない試験片数／全体の試験片数）で表した。

## 【0055】実施例2

トリメトキシビニルシランに代えて、トリエトキシビニルシランを用いた以外は実施例1と同様にして着色樹脂エマルジョンについて、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示した。

## 【0056】比較例1

トリメトキシビニルシランを用いなかった以外は、実施例1と同様にして着色樹脂エマルジョンについて、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示した。

## 【0057】

【表1】

	剥離状況
実施例1	10/10
実施例2	9/10
比較例1	0/25

## 【0058】

【発明の効果】本発明の着色樹脂エマルジョンは、上述の構成からなるので、化学構造が全く異なる染料の混合物を、均一に、かつ、高濃度に配合した着色樹脂が分散している。従って、この着色樹脂エマルジョンを用いることにより耐久性に優れ、かつ、高温処理を施しても剥離しない膜を作製することができる。本発明の着色微粒子は、上述の構成からなるので、化学構造が全く異なる染料の混合物が、均一に、かつ、高濃度に配合されており、種々の着色材料として使用することができる。本発明の透明着色膜及び透明着色硬化膜は、上述の構成からなるので、常温から高温にわたり基材との密着性に優れ、光学特性及び耐久性にも優れる。

description below. result was shown in Table 1.

## Evaluation method

Colored resin emulsion which it acquires in glass sheet casting was done with the thickness of 2 μm, after 1 hour drying, crosshatching of 2 mm square was administered to film with 100°C, test piece was acquired. test piece which is acquired, furthermore, 1 hour after drying, peeling condition of crosshatch part was observed with 250°C with the visual. Furthermore, as for result, you displayed with ratio (has not peeled off number of test pieces of number of test pieces / entirely which) of number of test pieces and number of test pieces of entirely which haven't peeled off.

## 【0055】Working Example 2

Replacing to trimethoxy vinyl silane, other than using triethoxy vinyl silane, with as similar to the Working Example 1 you appraised concerning colored resin emulsion, in same way as the Working Example 1. result was shown in Table 1.

## 【0056】Comparative Example 1

You appraised besides trimethoxy vinyl silane is not used, concerning colored resin emulsion, in the same way as Working Example 1 to similar to Working Example 1. result was shown in Table 1.

## 【0057】

【Table 1】

## 【0058】

[Effects of the Invention] Because colored resin emulsion of this invention consists of above-mentioned constitution, blend of dye where chemical structure differs completely, in uniform, at same time, colored resin which is combined to high concentration is dispersed. Therefore, it depends on using this colored resin emulsion and is superior in the durability, at same time, administering high temperature treatment, it can produce the film which does not peel off. Because colored microparticle of this invention consists of above-mentioned constitution, blend of dye where chemical structure differs completely, in uniform, at same time, we can be combined in the high concentration, we can use as various coloring material. Because

transparent color film and transparent color cured film of this invention consist of above-mentioned constitution, it is superior in conformity of substrate from ambient temperature over high temperature, is superior even in optical property and the durability.